

(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】公開特許公報（Ａ）	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】特開平１０－２４４１５５	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-244155
(43)【公開日】平成１０年（１９９８）９月１４日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) September 14 day
(54)【発明の名称】窒素酸化物接触還元用触媒	(54) [Title of Invention] CATALYST FOR NITROGEN OXIDE CATALYTIC REDUCTION
(51)【国際特許分類第６版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
B01J 23/50 ZAB	B01J 23/50 ZAB
B01D 53/94	B01D 53/94
B01J 35/04 301	B01J 35/04 301
【ＦＩ】	[FI]
B01J 23/50 ZAB A	B01J 23/50 ZA BA
35/04 301 H	35/04 301 H
B01D 53/36 102 A	B01D 53/36 102 A
102 H	102 H
【審査請求】未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】１３	[Number of Claims] 13
【出願形態】ＯＬ	[Form of Application] OL
【全頁数】８	[Number of Pages in Document] 8
(21)【出願番号】特願平９－４７９９３	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-47993
(22)【出願日】平成９年（１９９７）３月３日	(22) [Application Date] 1997 (1997) March 3 days
(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】５９００００４５５	[Applicant Code] 590000455
【氏名又は名称】財団法人石油産業活性化センター	[Name] PETROLEUM ENERGY CENTER
【住所又は居所】東京都港区虎ノ門四丁目３番９号	[Address] Tokyo Minato-ku Toranomon 4-3-9
(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】０００１７４５４１	[Applicant Code] 000174541
【氏名又は名称】堺化学工業株式会社	[Name] SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB

【住所又は居所】大阪府堺市戎之町西 1 丁 1 番 2 3 号

[Address] Osaka Prefecture Sakai City Ebisunocho Nishi 1-1-23

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】仲辻 忠夫

[Name] Relations Tsuji Tadao

【住所又は居所】大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社中央研究所内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Sakai City Ebisuji ma-cho 5 even number 1 Sakai Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-056-5684) Central Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】安川 律

[Name] Yasukawa law

【住所又は居所】大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社中央研究所内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Sakai City Ebisuji ma-cho 5 even number 1 Sakai Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-056-5684) Central Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】田畑 啓一

[Name] Tabata Keiichi

【住所又は居所】大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社中央研究所内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Sakai City Ebisuji ma-cho 5 even number 1 Sakai Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-056-5684) Central Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】植田 計幸

[Name] Ueda Kazuyuki

【住所又は居所】大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社中央研究所内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Sakai City Ebisuji ma-cho 5 even number 1 Sakai Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-056-5684) Central Research Laboratory

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【課題】炭化水素及び／又は含酸素有機化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒において、酸素の共存下においても、そして、特に、酸素、硫黄酸化物及び水分の共存下においても、窒素酸化物が還元剤と選択的に反応するため、多量の還元剤を用いることなく、排ガス中の窒素酸化物を効率よく還元することができ、しかも、水分の存在下においても、また、高温での使用においても、耐久性にすぐれる窒素酸化物接触還元用触媒を提供するにある。

[Problem] In catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction which uses hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound as reducing agent putting, In under coexisting of oxygen, And, Especially, oxygen, In under coexisting of sulfur oxide and moisture, in order nitrogen oxide the reducing agent and selectively to react, it is possible, to restore nitrogen oxide in the exhaust gas efficiently without using reducing agent of large amount, furthermore, in under existing of moisture and in addition, with the high temperature at time of using, catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction which is superior in durability is offered, it is.

【解決手段】本発明による炭化水素及び／又は含酸素有機化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、固体酸担体に銀ジルコニウム複合酸化物を

[Means of Solution] Catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction which uses hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound due to this invention as

担持させてなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体酸担体に銀ジルコニウム複合酸化物を担持させてなることを特徴とする炭化水素及び／又は含酸素有機化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項 2】 銀ジルコニウム複合酸化物の担持量が銀換算にて 0.01～10 重量％である請求項 1 に記載の窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項 3】 銀ジルコニウム複合酸化物における銀／ジルコニウム原子比が 1～3 の範囲にある請求項 1 又は 2 に記載の窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項 4】 固体酸担体がアルミナ又はジルコニアである請求項 1 又は 2 に記載の窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項 5】 固体酸担体がハニカム、球状物又は環状物からなる構造体である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項 6】 ジルコニウムの水溶性化合物と銀の水溶性化合物とを含む水溶液を調製し、この水溶液を固体酸担体に含浸させ、乾燥させた後、水蒸気を含む酸化性雰囲気下に 600～900℃の範囲の温度で加熱焼成して、銀ジルコニウム複合酸化物を固体酸担体上に生成させることを特徴とする窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法。

【請求項 7】 ジルコニウムの水溶性化合物と銀の水溶性化合物とを含む水溶液を調製し、この水溶液を固体酸担体の存在下に中和して固体酸と共に共沈物を生成させ、得られた生成物を乾燥させた後、水蒸気を含む酸化性雰囲気下に 600～900℃の範囲の温度で加熱焼成して、銀ジルコニウム複合酸化物を固体酸担体上に生成させることを特徴とする窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法。

【請求項 8】 ジルコニウムの水溶性化合物が硝酸ジルコニルであり、銀の水溶性化合物が硝酸銀である請求

thereducing agent, bearing being able to point to silver zirconium compound oxide to solid acid support, designates that it becomes as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] Bearing being able to point to silver zirconium compound oxide to solid acid support, catalyst for the nitrogen oxide catalytic reduction which uses hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound which designates that it becomes as feature as reducing agent.

[Claim 2] Support amount of silver zirconium compound oxide with silver conversion in Claim 1 which is a 0.01 ~10 wt%the catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction of statement.

[Claim 3] In Claim 1 or 2 where silver / zirconium atomic ratio in silver zirconium compound oxide is a range of 1~3 the catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction of statement.

[Claim 4] In Claim 1 or 2 where solid acid support is alumina or zirconia catalyst for the nitrogen oxide catalytic reduction of statement.

[Claim 5] Solid acid support honeycomb, in any of Claim 1 to 4 which is a structure which consists of spherical matter or ring shape ones catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction of statement.

[Claim 6] After it manufactures aqueous solution which includes with water-soluble compound of the zirconium and water-soluble compound of silver, containing this aqueous solution to solid acid support, making dry, under oxidative atmosphere which includes steam hot firing doing with temperature of range of 600~900 °C, manufacturing method of catalyst for the nitrogen oxide catalytic reduction which designates that it makes silver zirconium compound oxide form on solid acid support as feature.

[Claim 7] After making product dry where it manufactures aqueous solution which includes with water-soluble compound of zirconium and water-soluble compound of silver, neutralizes this aqueous solution under existing of solid acid support and with solid acid makes coprecipitate form, is obtained, under oxidative atmosphere which includes the steam hot firing doing with temperature of range of 600~900 °C, manufacturing method of catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction which designates that it makes silver zirconium compound oxide form on solid acid support as feature.

[Claim 8] Water-soluble compound of zirconium is zirconium nitrate, in Claim 6 or 7 where water-soluble

項 6 又は 7 に記載の窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法。

【請求項 9】固体酸担体がアルミナ又はジルコニアである請求項 6 又は 7 に記載の窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法。

【請求項 10】ジルコニウムの水溶性化合物と銀の水溶性化合物と水溶性のアルミニウム化合物とを含む水溶液を中和して、共沈物を生成させ、乾燥させた後、300～500℃の範囲の温度で加熱焼成して、アルミナを生成させると共に、このアルミナに銀ジルコニウム複合酸化物の前駆体を担持させ、次いで、この生成物を水蒸気を含む酸化性雰囲気下に600～900℃の範囲の温度で加熱焼成して、銀ジルコニウム複合酸化物をアルミナ上で生成させることを特徴とする窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法。

【請求項 11】ジルコニウムの水溶性化合物が硝酸ジルコニルであり、銀の水溶性化合物が硝酸銀であり、水溶性のアルミニウム化合物が硝酸アルミニウムである請求項 10 に記載の窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法。

【請求項 12】銀ジルコニウム複合酸化物の担持量が銀換算にて0.01～10重量%である請求項 6 から 12 のいずれかに記載の窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法。

【請求項 13】銀ジルコニウム複合酸化物における銀／ジルコニウム原子比が1～3の範囲にある請求項 6 から 12 のいずれかに記載の窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素や含酸素有機化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒に関し、詳しくは、工場、自動車等から排出される排ガス中に含まれる有害な窒素酸化物を還元除去するのに好適である窒素酸化物接触還元用触媒に関する。更に、本発明は、そのような窒素酸化物接触還元用触媒の製造方法に関する。

【0002】

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

compound of the silver is silver nitrate manufacturing method of catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction of statement.

[Claim 9] Solid acid support alumina or in Claim 6 or 7 which a zirconia is manufacturing method of the catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction of statement.

[Claim 10] Neutralizing aqueous solution which includes with water-soluble compound of zirconium and the water-soluble compound and water soluble aluminum compound of silver, coprecipitate is made to form, After making dry, hot firing doing with temperature of range of the 300~500 °C, as it makes alumina form, bearing point to precursor of the silver zirconium composite oxide to this alumina, next, under oxidative atmosphere which includes steam with temperature of range of 600~900 °C hot firing doing this product, the manufacturing method of catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction which designates that it makes the silver zirconium composite oxide form on alumina as feature.

[Claim 11] Water-soluble compound of zirconium is zirconium nitrate, water-soluble compound of silver is the silver nitrate, in Claim 10 where water soluble aluminum compound is aluminum nitrate manufacturing method of the catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction of statement.

[Claim 12] Support amount of silver zirconium compound d oxide with silver conversion from Claim 6 which is a 0.01~10 wt% in any of 12 manufacturing method of catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction of statement.

[Claim 13] From Claim 6 where silver / zirconium atomic ratio in silver zirconium compound oxide is a range of 1~3 in the any of 12 manufacturing method of catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction of statement.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] As for this invention, as for details, although it restores removes the damaging nitrogen oxide which is included in exhaust gas which is discharged from the factory and automobile etc it regards catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction which is ideal hydrocarbon and oxygen containing organic compound as reductant in regard to catalyst for the nitrogen oxide catalytic reduction which it uses. Furthermore, this invention regards manufacturing method of catalyst for that kind of nitrogen oxide catalytic reduction.

[0002]

【従来の技術】従来、排ガス中に含まれる窒素酸化物は、窒素酸化物を酸化した後、アルカリに吸収させる方法や、アンモニア、水素、一酸化炭素、炭化水素等の還元剤を用いて、窒素に変換する方法等によって除去されている。

【0003】しかしながら、前者の方法によれば、生成するアルカリ廃液を処理して、公害の発生を防止する方策が必要である。他方、後者の方法によれば、還元剤としてアンモニアを用いるときは、これが排ガス中の硫黄酸化物と反応して塩類を生成し、その結果、触媒の還元活性が低下する問題がある。また、水素、一酸化炭素、炭化水素等を還元剤として用いる場合でも、これらが低濃度に存在する窒素酸化物よりも高濃度に存在する酸素と反応するため、窒素酸化物を低減するためには多量の還元剤を必要とするという問題がある。

【0004】このため、最近では、還元剤の不存在下に窒素酸化物を触媒にて直接分解する方法も提案されているが、しかし、従来、知られているそのような触媒は、窒素酸化物分解活性が低いために、実用に供し難いという問題がある。

【0005】また、炭化水素や含酸素化合物を還元剤として用いる新たな窒素酸化物接触還元用触媒として、種々のゼオライト等が提案されており、特に、Cu-ZSM-5やH型（酸型）ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃モル比=30~40）が最適であるとされている。しかしながら、このようなCu-ZSM-5やH型ZSM-5でも、未だ十分な還元活性を有するものとはいえず、特に、ガス中に水分が含まれるとき、ゼオライト構造体中のアルミニウムが脱アルミニウムして、性能が急激に低下するので、一層高い還元活性を有し、更に、ガスが水分を含有する場合にも、すぐれた耐久性を有する窒素酸化物接触還元用触媒が要望されている。

【0006】そこで、特開平5-317647号公報に記載されているように、銀又は銀酸化物を無機酸化物に担持させてなる触媒も提案されているが、そのような触媒は、酸化活性が高く、窒素酸化物に対する選択反応性が低いために、窒素酸化物の除去率が低い。更に、硫黄酸化物の共存下での触媒活性の劣化が著しいという問題もある。更に、従来の窒素酸化物接触還元用触媒は、耐熱性が十分ではなく、用途によっては、一層の耐熱性が強く要望されている。

[Prior Art] Nitrogen oxide which until recently, is included in exhaust gas is removed by the method etc which is converted to nitrogen oxidation after doing the nitrogen oxide, making use of reductant of method and ammonia, the hydrogen, carbon monoxide and hydrocarbon etc which are made to absorb into the alkali.

[0003] But, according to method of former, treating alkali waste solution which is formed, measure which prevents occurrence of pollution is necessary. When using ammonia according to method of other and the latter, as reductant, this reacting with sulfur oxide in exhaust gas, it forms salts, as a result, there is a problem where restoration activity of catalyst decreases. In addition, in order to react with oxygen which nitrogen oxide where these exist in low concentration compared to exists in high concentration, in order to decrease nitrogen oxide, there is a problem that even with when it uses the hydrogen, carbon monoxide and hydrocarbon etc as reductant needs reductant of the large amount.

[0004] Because of this, also method which recently, with catalyst disassembles nitrogen oxide directly under absence of reducing agent is proposed, but but, that kind of catalyst which until recently, is known is a problem that because nitrogen oxide cracking activity is low, it is difficult to offer utility.

[0005] In addition, various zeolite etc is proposed as reductant hydrocarbon and the oxygen containing compound as catalyst for new nitrogen oxide catalytic reduction which it uses, it is assumed that especially, Cu-ZSM-5 and H form (acid form) ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ mole ratio = 30~40) are optimum. But, With this kind of Cu-ZSM-5 and H form ZSM-5, Still those which possess sufficient restoration activity to be difficult to call, when especially, moisture is included in gas, the aluminum in zeolite structure doing dealumination, because performance decreases suddenly, one layer height it is and possesses restoration activity, when furthermore, gas contains moisture even, catalyst for the nitrogen oxide catalytic reduction which possesses durability which is superior is demanded.

[0006] Then, as stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-317647 disclosure, bearing being able to point to the silver or silver oxide to inorganic oxide, also catalyst which becomes is proposed, but as for that kind of catalyst, oxidation activity is high, because the selective reaction characteristic for nitrogen oxide is low, removal rate of nitrogen oxide is low. Furthermore, there is also a problem that deterioration of catalytic activity under coexisting of sulfur oxide is considerable. Furthermore, as for catalyst for conventional nitrogen oxide catalytic reduction, heat resistance is not the fully, more heat resistance is strongly demanded depending

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような事情に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは、炭化水素や含酸素有機化合物を還元剤として用いる場合に、酸素の共存下においても、そして、特に、酸素、硫黄酸化物及び水分の共存下においても、窒素酸化物が還元剤と選択的に反応するため、多量の還元剤を用いることなく、排ガス中の窒素酸化物を効率よく還元することができ、しかも、水分の存在下においても、また、高温での使用においても、耐久性にすぐれる窒素酸化物接触還元用触媒を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による炭化水素及び／又は含酸素有機化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、固体酸担体に銀ジルコニウム複合酸化物を担持させてなることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における固体酸担体とは、触媒が使用される温度領域において固体酸性を示す担体をいう。固体酸性の確認は、アンモニアを用いた昇温脱離法や、アンモニア又はピリジンを用いる in situ FTIR (フーリエ変換赤外線吸収スペクトル) 法によりなされる。本発明において好適に用いることができるこのような固体酸担体としては、次に示す酸化物系固体酸担体やゼオライト系固体酸担体等を挙げることができる。

【0010】酸化物系固体酸担体としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 、 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 等の単一金属酸化物や、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 等の複合酸化物等を挙げることができる。これらのなかでは、耐熱性の点から、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が好ましく、特に、 Al_2O_3 又は ZrO_2 が好ましい。

【0011】ゼオライト系固体酸担体は、Na-モルデナイト、Na-ZSM-5、Na-USY (USY: ウルトラステイブル又は超安定 Y 型ゼオライト)、ゼオライト中のアルミニウムの一部又は全部を他の金属元素、特に、鉄、ガリウム、亜鉛、ランタン、銅、モリブデン、クロム、ゲルマニウム、チタン、ホウ素等にて置換したメタロシリケート等、耐熱性にすぐれ

upon application.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, Considering to kind of situation which description above is done, being something which you can do, it is thick 7, It makes object as for place where, It uses hydrocarbon and oxygen containing organic compound as reductant to when, In under coexisting of oxygen, And, Especially, oxygen, In under coexisting of sulfur oxide and moisture, in order nitrogen oxide there reductant and selectively to react, it is possible, to restore nitrogen oxide in the exhaust gas efficiently without using reductant of large amount, furthermore, in under existing of moisture and in addition, with the high temperature at time of using, catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction which is superior in durability is offered, it is.

[0008]

[Means to Solve the Problems] Catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction which uses hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound due to this invention as the reducing agent, bearing being able to point to silver zirconium compound oxide to solid acid support, designates that it becomes as feature.

[0009]

[Embodiment of Invention] Solid acid support in this invention is support which shows solid acidity in temperature region where catalyst is used. You can depend on in-situ FTIR (Fourier transform infrared spectrum) method which uses method of liberating with rising temperature and ammonia or pyridine which use ammonia verification of solid acidity. It can list oxide solid acid support and zeolite type solid acid support etc which are shown next as this kind of solid acid support which can use for ideal in this invention.

[0010] As oxide solid acid support, single metal oxide of Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ etc and it is possible to list compound oxide etc of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ etc. Among these, from point of heat resistance, Al_2O_3 , ZrO_2 and the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ are desirable, especially, Al_2O_3 or ZrO_2 is desirable.

[0011] As for zeolite type solid acid support, Na-mordenite (DANA 77.1.6.1), Na-ZSM-5, Na-USY (USY: ultra stable T. Buji or ultra stable Y type zeolite), Portion or all of aluminum in zeolite other metal element, Especially, With iron, gallium, zinc, lanthanum, copper, molybdenum, the chromium, germanium, titanium and boron etc treating, zeolite which such as

るゼオライトを硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の水溶液又は硫酸等の酸で処理して、ゼオライト中のアルカリ金属の一部又は全部をアンモニウムイオン又は水素イオンにてイオン交換することによって得ることができる。アンモニウムイオンでイオン交換する方法による場合は、最後に焼成処理を必要とする。

【0012】固体酸担体の他の例としては、ゼオライト類似の多孔構造又は層状構造を有する一種の結晶性リン酸アルミニウム (ALPO) や、その近縁物質である結晶性ケイ酸リン酸アルミニウム (SAPO)、ALPOのリン又はリン-アルミニウムの一部をチタン、鉄、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト等の金属で置換した結晶性リン酸金属アルミニウム (MAPO) 等を挙げることができる。

【0013】本発明においては、上述した種々の固体酸担体のなかでは、得られる触媒が水の共存下においても、また、高温の環境下においても、高い耐久性を有すると共に、銀ジルコニウム複合酸化物の担持効果にすぐれるアルミナ又はジルコニアが特に好ましく用いられる。特に、アルミナのなかでも、特開平7-171347号公報に記載されているように、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量が0.5重量%以下であり、径60オングストローム以下の細孔から形成される細孔容積が0.06 cm³/g以上、径80オングストローム以下の細孔から形成される細孔容積が0.1 cm³/g以上であるアルミナが特に好ましく用いられる。このような細孔容積を有する多孔質のアルミナは、還元剤の適度な酸化を促進し、これに担持されている銀ジルコニウム複合酸化物と協同して、窒素酸化物を効果的に接触還元することができる。

【0014】本発明による触媒は、例えば、次に示す(1)から(4)のいずれかの方法に従って調製することができる。

(1) ジルコニウムの水溶性化合物と銀の水溶性化合物とを含む水溶液を調製し、この水溶液を固体酸担体、例えば、アルミナ、好ましくは、水和アルミナに含浸させ、乾燥させた後、水蒸気を含む酸化性雰囲気下に600~900℃、好ましくは、700~800℃の範囲の温度で加熱焼成して、銀ジルコニウム複合酸化物をアルミナ上に生成させる。

【0015】上記方法において、(水和)アルミナに代えて、(水和)ジルコニアを用いることによって、固体酸担体であるジルコニア上に銀ジルコニウム複合

metasilicate which is substituted is superior in heat resistance with aqueous solution of ammonium salt of ammonium sulfate etc or acid of sulfuric acid etc, it is possible to be possible portion or all of alkali metal in zeolite with ammonium ion or hydrogen ion by ion exchange doing. With ammonium ion when due to method which ion exchange is done, the sintering is needed lastly.

[0012] As other example of solid acid support, can phosphorus of crystallinity silicic acid aluminum phosphate (SAPO) and the ALPO which are a crystallinity aluminum phosphate (ALPO) and close substance of one kind which possesses zeolite similar porous structure or layered structure or portion of the phosphorus-aluminum list crystallinity phosphoric acid metal aluminum (MAPO) etc which is substituted with metal of the titanium, iron, magnesium, zinc, manganese and cobalt etc.

[0013] Regarding this invention, in various solid acid support which description above is done, the catalyst which is obtained in under coexisting of water and in addition, in under environment of high temperature, as it possesses high durability, especially it can use alumina or zirconia which is superior in bearing effect of silver zirconium composite oxide desirably. Especially, as stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-171347 disclosure, content of alkali metal and alkaline earth metal is the 0.5 wt% or less even in alumina, above 0.06 cm³/g, alumina where pore volume which is formed from pore of diameter 80 Angstroms or less is above the 0.1 cm³/g especially it can use pore volume which is formed from pore of diameter 60 Angstroms or less desirably. alumina of porous which possesses this kind of pore volume promotes the suitable oxidation of reducing agent, cooperates with silver zirconium composite oxide which bearing is done in this, catalytic reduction it is possible nitrogen oxide to effective to do.

[0014] for example, following to method of any of (4) from (1) which is shown next, to manufacture it is possible catalyst due to the this invention.

(1) It manufactures aqueous solution which includes with water-soluble compound of zirconium and water-soluble compound of silver, this aqueous solution solid acid support, for example and the alumina, desirably, containing it makes hydrated alumina dampen, after making dry, under oxidative atmosphere which includes steam 600~900 °C, desirably, the hot firing doing with temperature of range of 700~800 °C, it makes the silver zirconium compound oxide form on alumina.

[0015] In above-mentioned method, replacing to (hydration) alumina, it is possible on zirconia which is a solid acid support by using (hydration) zirconia, to make the

酸化物をアルミナ上に生成させることができる。

【0016】(2) ジルコニウムの水溶性化合物と銀の水溶性化合物とを含む水溶液を調製し、この水溶液を固体酸担体、好ましくは、その粉末の存在下に中和して固体酸と共に共沈物を生成させ、得られた生成物を乾燥させた後、水蒸気を含む酸化性雰囲気下に600~900℃、好ましくは、700~800℃の範囲の温度で加熱焼成して、固体酸上に銀ジルコニウム複合酸化物を生成させる。この方法において、固体酸担体としては、アルミナ又はジルコニアが好ましく用いられる。

【0017】(3) ジルコニウムの水溶性化合物と銀の水溶性化合物と水溶性のアルミニウム化合物とを含む水溶液を中和して、共沈物を生成させ、乾燥させた後、酸化性雰囲気中、300~500℃の範囲の温度で加熱焼成して、アルミナを生成させると共に、このアルミナ上に銀ジルコニウム複合酸化物の前駆体を担持させ、次いで、水蒸気を含む酸化性雰囲気下に600~900℃、好ましくは、700~800℃の範囲の温度で加熱焼成して、銀ジルコニウム複合酸化物を生成させる。

【0018】本発明によれば、このような方法において、ジルコニウムの水溶性化合物としては、例えば、硝酸ジルコニウムが好ましく用いられ、また、銀の水溶性化合物としては、硝酸銀が好ましく用いられる。また、水溶性のアルミニウム化合物としては、硝酸アルミニウムが好ましく用いられる。酸化性雰囲気は、通常、空気であり。

【0019】本発明による触媒において、銀ジルコニウム複合酸化物の担持量は、固体酸担体と銀ジルコニウム複合酸化物との合計重量において、銀重量換算にて、0.01~10重量%の範囲であることが好ましい。銀ジルコニウム複合酸化物の担持量が銀重量換算にて10重量%を越えるときは、得られる触媒の酸化力が高すぎて、反応の選択性に劣り、銀ジルコニウム複合酸化物の担持量が銀重量換算にて0.01重量%よりも少ないときは、触媒活性が十分でない。特に、本発明においては、銀ジルコニウム複合酸化物の担持量は、銀重量換算にて、0.1~5重量%の範囲であることが好ましい。銀ジルコニウム複合酸化物の担持量がこの範囲にあるときは、窒素酸化物の接触還元反応のSV(空間速度)依存性が極めて小さいというすぐれた特性を得ることができる。

【0020】更に、本発明においては、銀ジルコニウ

silver zirconium composite oxide form on alumina.

[0016] (2) Aqueous solution which includes with water-soluble compound of zirconium and water-soluble compound of the silver is manufactured. This aqueous solution solid acid support, desirably, neutralizing under existing of the powder, with solid acid it makes coprecipitate form, after making product dry which is obtained, under oxidative atmosphere which includes steam the 600~900 °C, desirably, baking doing with temperature of range of the 700~800 °C, it makes silver zirconium compound oxide form on solid acid. In this method, as solid acid support, it can use alumina or zirconia desirably.

[0017] (3) Neutralizing aqueous solution which includes with water-soluble compound of zirconium and the water-soluble compound and water soluble aluminum compound of silver. As it makes coprecipitate form, after making dry, in oxidative atmosphere, hot firing doing with temperature of range of 300~500 °C, it makes alumina form, the bearing point to precursor of silver zirconium compound oxide on this alumina, next, under the oxidative atmosphere which includes steam 600~900 °C, desirably, hot firing doing with temperature of range of 700~800 °C, it makes silver zirconium compound oxide form.

[0018] According to this invention, in this kind of method, as water-soluble compound of the zirconium, it can use for example and zirconium nitrate desirably, in addition, it can use silver nitrate desirably as water-soluble compound of silver. In addition, it can use aluminum nitrate desirably as water soluble aluminum compound. oxidative atmosphere, usually, may be air.

[0019] In catalyst due to this invention, as for support amount of silver zirconium compound oxide, with the silver weight conversion, it is desirable in total weight of solid acid support and silver zirconium compound oxide, to be a range of 0.01~10 wt%. When support amount of silver zirconium compound oxide with silver weight conversion exceeding 10 wt%, the oxidative strength of catalyst which is obtained being too high, when support amount of silver zirconium compound oxide with silver weight conversion being less than 0.01 wt% in the selectivity of reaction, catalytic activity is not fully. Especially, as for support amount of silver zirconium compound oxide, with silver weight conversion, it is undesirable regarding this invention, to be a range of 0.1~5 wt%. When support amount of silver zirconium compound oxide is this range, that SV(space velocity) dependency of catalytic reduction reaction of nitrogen oxide quite is small, it can obtain characteristic whose you say and is superior.

[0020] Furthermore, as for silver / zirconium atomic rat

ム複合酸化物において、銀／ジルコニウム原子比は、1～3の範囲にあることが好ましく、このような銀／ジルコニウム複合酸化物を固体酸担体に担持させてなる触媒は、窒素酸化物接触還元活性が特に高い。

【0021】本発明に従って、銀／ジルコニウム複合酸化物が上述したような担持量にて固体酸担体に担持されている触媒は、酸化銀や銀が担持された固体酸触媒に比べて、適度な酸化力を有し、その理由は、完全には明らかではないが、炭化水素の部分酸化或いはクラッキングが促進されるので、炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物の接触還元反応において、極めて高い活性と選択性とを有するものとみられる。含酸素有機化合物を還元剤として用いた場合も、同様に、極めて高い活性と選択性とを有する。しかも、本発明による触媒は、耐熱性にすぐれ、更に、耐硫黄酸化物性にもすぐれるので、例えば、ディーゼルエンジンからの排ガスのための脱硝触媒や、ディーゼル車、リーンバーンガソリン車用の触媒として、好適に用いることができる。

【0022】本発明による触媒は、通常、粉末乃至粒状物として得ることができるので、従来、知られている成形方法によって、それ自体にて、ハニカムのような構造体のほか、球状物、環状物等の種々の形状に成形することができる。この成形の際に、成形助剤、無機繊維等の補強材、有機バインダー等を適宜配合してもよい。また、本発明による触媒は、アルミナ等の固体酸自体を予めハニカム等の構造体に成形し、このような構造体に銀／ジルコニウム複合酸化物を担持させることによって得ることができる。

【0023】更に、本発明によれば、予め不活性な基材を所要形状に成形し、これに上述したような固体酸担体に銀／ジルコニウム複合酸化物を担持させてなる粉末状の触媒をウオッシュ・コート法等の適宜の方法によって、被覆担持させることによって、触媒構造体として、有利に用いることができる。上記不活性な基材としては、例えば、コーゼライトのような鉱物物質を用い、これをハニカムや球状物や環状物等のような構造体とし、これらに触媒を担持させて、触媒構造体とすることが有利である。

【0024】本発明によれば、このように、不活性な基材からなるハニカムや球状物や環状物等のような構

造体は、銀／ジルコニウム複合酸化物を担持させてなる触媒として、好適に用いることができる。更に、本発明によれば、銀／ジルコニウム複合酸化物を担持させてなる触媒は、窒素酸化物接触還元活性が特に高い。

[0021] In this invention following, silver zirconium compound oxide description above, with kind of support amount which is done in solid acid support bearing is done as for catalyst which, To possess suitable oxidative strength silver oxide and silver in comparison with the solid acid catalyst which bearing is done, as for reason, it is not clear completely, but because partial oxidation or cracking of hydrocarbon is promoted, it is seen as thing which quite possesses high activity and selectivity hydrocarbon as reducing agent in catalytic reduction reaction of nitrogen oxide which it uses. When oxygen containing organic compound it uses, as reducing agent in same way, quite it possesses with high activity and selectivity. Furthermore, catalyst due to this invention to be superior in heat resistance, because furthermore, it is superior even in resistance sulfur oxide characteristic, it is possible to use for ideal, as catalyst for the nitrate removing catalyst and D-ゼット car and lean burn gasoline car for exhaust gas from for example and diesel engine.

[0022] Because to be possible usually, as powder or granule it is possible catalyst by this invention, with that itself, other than structure like honeycomb, it is possible with molding method which until recently, is informed, to form in various shape of spherical matter and cyclic ones etc. Case of this formation, it is possible to combine reinforcement and the organic binder etc of molding aid and inorganic fiber etc appropriately. In addition, as for catalyst due to this invention, beforehand it forms in the structure of honeycomb etc, in this kind of structure by thing which the bearing it can point silver zirconium compound oxide it can obtain solid acid itself of alumina etc.

[0023] Furthermore, according to this invention, before hand in necessary shape it forms, description above does, inert group material in this, the bearing being able to point to silver zirconium compound oxide to kind of solid acid support which, it is possible to use profitably, by coating bearing being able to point to catalyst of powder which becomes with appropriate method of wash & coating method etc, as catalyst structure. As above-mentioned inert group material, it is profitable this to make the structure like honeycomb and spherical matter and ring shape ones etc making use of mineral substance like for example and cordierite, bearing to be able to point to catalyst in these, to make catalyst structure.

[0024] According to this invention, this way, in structure like honeycomb and the spherical matter and ring shape

造体にウオッシュ・コート法等によってその表面に触媒層を形成して、触媒を担持させる場合、触媒層がその表面から30 μm 以上にわたる厚み（以下、簡単のために、触媒層厚みという。）を有するように構造体の表面に担持させることが好ましい。このように構造体に担持されている触媒層をその表面から30 μm 以上の厚みにわたるものとすることによって、窒素酸化物に対する反応性、即ち、窒素酸化物の選択還元性の高い触媒構造体を得ることができる。しかし、本発明によれば、触媒層厚みは、通常、300 μm 以下であればよい。触媒層厚みを300 μm を越える厚みとしても、それに見合うような選択還元性の改善を得ることができず、触媒製造の費用面からも好ましくないからである。

【0025】銀ジルコニウム複合酸化物を固体酸担体に担持させて触媒自体からなるハニカムや球状物等の触媒構造体は、例えば、次のようにして得ることができる。即ち、水溶性のジルコニウム化合物と水溶性の銀化合物とを含む水溶液とアルミナとを適宜の有機バインダーと共に混練した後、ハニカム構造体に成形し、乾燥した後、これを水蒸気存在下に酸化性雰囲気中に600°C～900°C、好ましくは、700～800°Cの範囲の温度で加熱焼成すれば、銀ジルコニウム複合酸化物担持させてなるアルミナからなる触媒構造体を得ることができる。

【0026】また、前述したように、予め銀ジルコニウム複合酸化物をアルミナに担持させてなる粉末状触媒を調製し、これを適宜の有機バインダーを用いて、ハニカム構造体に成形してもよい。

【0027】このようなハニカム触媒構造体によれば、銀ジルコニウム複合酸化物をアルミナに担持させてなる触媒層厚みは、ハニカム構造体のセルの壁の厚さ方向に実質的に均一である。従って、ハニカム構造体のセル壁が60 μm 以上であれば、触媒はセル壁の表面から30 μm 以上の厚みにわたって担持されている。セル壁は、その両側の表面において、排ガスと接触されるからである。

【0028】本発明による触媒を用いる窒素酸化物の接触還元において、炭化水素からなる還元剤としては、例えば、気体状のものとして、メタン、エタン、プロパン、プロピレン、ブチレン等の炭化水素ガス、液体状のものとして、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の単一成分系の炭化水素、ガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱

ones etc which consist of inert group material forming the catalyst layer in surface with wash & coating method etc, bearing when it can point catalyst, way it possesses thickness (Below, for simplicity, you call catalyst layer thickness.) which catalyst layer from surface covers 30 μm or greater, bearing in surface of structure it is desirable to be able to point. This way reactivity for nitrogen oxide catalyst layer which bearing is done by from surface cover thickness of 30 μm or greater in structure, namely, it can obtain catalyst structure where selective reductivity of nitrogen oxide is high. But, according to this invention, if catalyst layer thickness, usually, a 300 μm or less it should have been. catalyst layer thickness as thickness which exceeds 300 μm , not to be able to obtain the improvement of selective kind of reductivity which it corresponds to that, because it is not desirable even from cost aspect of the catalyst production.

[0025] Bearing being able to point to silver zirconium compound oxide to solid acid support, to be possible for example and following way it is possible catalyst structure of the honeycomb and spherical matter etc which consist of catalyst itself. Namely, water soluble zirconium compound and aqueous solution and alumina which water soluble silver compound includes with appropriate organic binder mixing after doing, it forms in honeycomb structure and after if drying, under existing of steam in oxidative atmosphere the 600°C~900°C, desirably, hot firing it does this with temperature range of the 700~800°C, silver zirconium compound oxide bearing being able to point, it can obtain catalyst structure which consists of alumina which becomes.

[0026] In addition, as mentioned earlier, bearing being able to point to the silver zirconium composite oxide to alumina beforehand, it manufactures powder catalyst which becomes, it is possible to honeycomb structure to form this making use of the appropriate organic binder.

[0027] According to this kind of honeycomb catalyst structure, bearing being able to point to the silver zirconium composite oxide to alumina, catalyst layer thickness which becomes is uniform substantially in thickness direction of wall of cell of honeycomb structure. Therefore, if cell wall of honeycomb structure is 60 μm or greater, catalyst bearing is done from surface of cell wall over thickness of 30 μm or greater. Because cell wall exhaust gas is contacted in surface of both sides.

[0028] In catalytic reduction of nitrogen oxide which uses catalyst due to this invention putting, Making for example and gaseous ones as reductant which consists of the hydrocarbon, hydrocarbon of single component system of pentane, hexane, octane, the heptane, benzene, toluene and xylene etc, it is possible as things such as hydrocarbon gas and liquid such as methane,

油系炭化水素等を用いることができる。特に、本発明によれば、上記したなかでも、エチレン、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン、２－ブテン等の低級アルケン、プロパン、ブタン等の低級アルカン、軽油等が還元剤として好ましく用いられる。これら炭化水素は、単独で用いてもよく、又は必要に応じて二種以上併用してもよい。

【００２９】また、含酸素有機化合物からなる還元剤としては、例えば、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、アクロレイン等のアルデヒド類、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール等のアルコール類、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、油脂類等のエステル類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類を挙げることができる。これら含酸素有機化合物のうちでは、特に、アルデヒド類が好ましい。また、これら含酸素有機化合物も、単独で用いてもよく、又は必要に応じて二種以上併用してもよい。

【００３０】更に、本発明においては、上記炭化水素と含酸素有機化合物との混合物を還元剤として用いてもよい。

【００３１】本発明においては、上記還元剤は、用いる具体的な炭化水素や含酸素有機化合物によっても異なるが、通常、窒素酸化物に対するモル比にて、０．１～３程度の範囲にて用いられる。還元剤の使用量が窒素酸化物に対するモル比にて、０．１未満であるときは、窒素酸化物に対して十分な還元活性を得ることができず、他方、モル比が３を越えるときは、未反応の還元剤の排出量が多くなるために、窒素酸化物の接触還元処理の後に、これを回収するための後処理が必要となる。

【００３２】尚、排ガス中に存在する燃料等の未燃焼物乃至不完全燃焼生成物、即ち、炭化水素類やパティキュレート類等も還元剤として有効であり、これらも本発明における炭化水素に含まれる。このことから、見方を変えれば、本発明による触媒は、排ガス中の炭化水素類やパティキュレート類等の減少或いは除去触媒としても有用であるといえることができる。

【００３３】上記還元剤のうち、炭化水素が窒素酸化物に対して選択的還元反応を示す温度は、アルキン＜アルケン＜芳香族系炭化水素＜アルカンの順に高くなる。また、同系の炭化水素においては、炭素数が大きくなるに従って、その温度は低くなる。

ethane, propane, propylene and butylene, to use mineral oil type hydrocarbon etc of gasoline, illuminating oil, the gas oil and heavy oil etc. Especially, according to this invention, on while inscribing even, the lower alkene of ethylene, propylene, isobutylene, 1-butene and 2-butene etc, the lower alkane and gas oil etc of propane and butane etc it is used desirably as reductant. It is possible to use these hydrocarbon, with alone, or according to need above two kinds to jointly use it is possible.

[0029] In addition, aldehydes of for example, acetaldehyde, formaldehyde and the acrolein etc, alcohols of methanol, ethanol, propanol and octanol etc, ethers of for example, dimethyl ether, diethyl ether and dipropyl ether etc, the esters of methyl acetate, ethyl acetate and oils etc, it can list the ketones of for example, acetone, methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone etc as the reductant which consists of oxygen containing organic compound. Whether these oxygen containing organic compound with, especially, aldehydes is desirable. In addition, it is possible to use also these, with alone, or according to need above two kinds to jointly use it is possible. INDEX 28 TRANSLATED AS: oxygen containing organic compound..

[0030] It is possible to use above-mentioned hydrocarbon and blend of the oxygen containing organic compound furthermore, regarding this invention, as reductant.

[0031] Regarding this invention, above-mentioned reductant differs, with concrete hydrocarbon and oxygen containing organic compound which are used, but usually, with mole ratio for the nitrogen oxide, with range of 0.1~3 extent it is used. When with mole ratio amount used of reductant for nitrogen oxide, being under the 0.1, it cannot obtain sufficient restoration activity vis-a-vis the nitrogen oxide, when other and mole ratio exceed 3, because the effluent amount of unreacted reductant becomes many, after catalytic reduction of nitrogen oxide, the post-treatment in order to collect this becomes necessary.

[0032] Furthermore, it is effective unburned ones or incomplete combustion product such as fuel which exists in exhaust gas, namely, hydrocarbons and particulate etc as the reducing agent, it is included in hydrocarbon these in this invention. If from this, viewpoint is changed, it is possible catalyst due to this invention, to be useful as decrease of hydrocarbons and particulate in exhaust gas etc or removal catalyst.

[0033] Among above-mentioned reductant, hydrocarbon temperature which shows the selective reduction reaction vis-a-vis nitrogen oxide becomes high in order of alkyne < alkene < aromatic type hydrocarbon < alkane. In addition, carbon number becomes large regarding hydrocarbon of same type, following.

【0034】本発明による触媒が窒素酸化物に対して還元活性を示す最適な温度は、使用する還元剤や触媒種により異なるが、通常、100～800℃である。この温度領域においては、空間速度（SV）500～100000程度で排ガスを流通させることが好ましい。本発明において特に好適な温度領域は200～500℃である。

【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0036】（１）触媒の調製

【0037】実施例 1

γ-アルミナ（住友化学工業（株）製KC503）1 kgとポリエチレンオキシド（住友精化（株）製PEO-10）1 kgとを適量の水と共に十分に混練した後、オーガスクルー式押出成形機にてセル数200／平方インチのハニカム構造体に押出成形した。このハニカム構造体を常温にて通風乾燥した後、100℃で一夜加熱乾燥し、更に、500℃で3時間焼成して、アルミナからなるハニカム構造体（ハニカム壁厚さ205 μm）を得た。

【0038】次いで、硝酸銀（AgNO₃）5.08 gと硝酸ジルコニル（ZrO（NO₃）₂・2H₂O）4.00 gをイオン交換水100 mLに溶解させて、硝酸銀と硝酸ジルコニルの混合水溶液を調製した。これに上記アルミナからなるハニカム構造体を10分間浸漬した後、引き上げ、ハニカム構造体に付着している余剰の水溶液を除去し、100℃にて8時間乾燥させた。

【0039】次いで、このように処理したハニカム構造体を水分10重量%を含有する空気雰囲気中、800℃の温度で3時間加熱焼成して、銀換算にて担持量2重量%で銀ジルコニウム複合酸化物（Ag/Zr原子比＝2）を担持させたγ-アルミナからなるハニカム触媒構造体を得た。この触媒をA-1という。

【0040】このようにして得られた銀ジルコニウム複合酸化物をγ-アルミナに担持させた触媒のX線回折図を図1に示し、γ-アルミナのためのX線回折図を

temperature becomes low.

[0034] Catalyst due to this invention optimum temperature which shows restoration activity vis-a-vis nitrogen oxide differs depending upon reductant and catalyst type which are used, but usually, it is a 100~800 °C. Regarding this temperature region, it is desirable to circulate exhaust gas with the space velocity (SV) 500 ~100000 extent. Especially preferred temperature region is 200~500 °C in this invention.

[0035]

[Working Example(s)] Listing Working Example below, you explain this invention, but this invention what is not something which is limited with these Working Example.

[0036] (1) Manufacturing catalyst

[0037] Working Example 1

- alumina (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053 -5307) make KC503) 1 kg and polyethylene oxide (Sumitomo Seika Chemicals Co. Ltd. (DB 69-056-6534) make PEO-10) 1 kg with water of suitable amount in fully mixing after doing, with a gas Castanea crenata Sieb. et Zucc. ϕ - type extrusion molding machine the extrusion molding it did in honeycomb structure of number of cells 200/ square inch. With ambient temperature blown air drying after doing, overnight thermal drying it did this honeycomb structure with the 100 °C, furthermore, 3 hours calcined with 500 °C, it obtained the honeycomb structure (honeycomb wall thickness 205 μm) which consists of alumina.

[0038] Next, making silver nitrate (AgNO₃) 5.08g and zirconium nitrate (ZrO(NO₃)₂·2H₂O) 4.00g deionized water 100 ml melt, it manufactured the mixed aqueous solution of silver nitrate and zirconium nitrate. After between 10 min soaking honeycomb structure which consists of the above-mentioned alumina in this, it removed excess aqueous solution which has come in contact with pulling up and honeycomb structure, with 100 °C 8-hour made dry.

[0039] Next, this way in air atmosphere which contains moisture 10 weight %, 3 hours hot firing doing the honeycomb structure which was treated with temperature of 800 °C, with the silver conversion with support amount 2 wt% honeycomb catalyst structure which consists of - alumina which the bearing it could point silver zirconium compound oxide (Ag/Zr atomic ratio =2) was obtained. This catalyst is called A-1.

[0040] Silver zirconium composite oxide which can this way x-ray diffraction pattern of catalyst which bearing it could point in - alumina is shown in Figure 1, shows

図2に示す。図1において、○は銀ジルコニウム複合酸化物によるピーク、×はγ-アルミナによるピークを示す。図1にみられるように、本発明による触媒のX線回折図は、銀や酸化銀とは明瞭に相違しており、銀ジルコニウム複合酸化物の生成を示している。

【0041】実施例2

硝酸銀4.23gと硝酸ジルコニル4.00gをイオン交換水100mLに溶解させて、硝酸銀と硝酸ジルコニルの混合水溶液を調製した。これに実施例1と同じアルミナからなるハニカム構造体（ハニカム壁厚さ205μm）を10分間浸漬した後、引き上げ、ハニカム構造体に付着している余剰の水溶液を除去し、100℃にて8時間乾燥させた。

【0042】次いで、このように処理したハニカム構造体を水分10重量%を含有する空気雰囲気中、600℃の温度で3時間加熱焼成して、銀換算にて担持量2重量%で銀ジルコニウム複合酸化物（Ag/Zr原子比=2）を担持させたγ-アルミナからなるハニカム触媒構造体を得た。この触媒をA-2という。

【0043】実施例3

実施例1と同じγ-アルミナ1kgとポリエチレンオキシド（住友精化（株）製PEO-10）1kgとを適量の水と共に十分に混練した後、オーガスクリープ式押出成形機にてセル数200/平方インチのハニカム構造体に押出成形した。このハニカム構造体を常温にて通風乾燥した後、100℃で一晩加熱乾燥し、更に、500℃で3時間焼成して、アルミナからなるハニカム構造体（ハニカム壁厚さ205μm）を得た。

【0044】次いで、硝酸銀（AgNO₃）5.08gと硝酸ジルコニル（ZrO（NO₃）₂・2H₂O）4.00gをイオン交換水100mLに溶解させて、硝酸銀と硝酸ジルコニルの混合水溶液を調製した。これに上記アルミナからなるハニカム構造体を10分間浸漬した後、引き上げ、ハニカム構造体に付着している余剰の水溶液を除去し、100℃にて8時間乾燥させた。

【0045】次いで、このように処理したハニカム構造体を水分10重量%を含有する空気雰囲気中、600℃の温度で3時間加熱焼成して、銀換算にて担持量2重量%で銀ジルコニウム複合酸化物（Ag/Zr原

x-ray diffraction pattern only of - alumina in Figure 2. In Figure 1, peak due to silver zirconium composite oxide, peak due to - alumina is shown. As seen in Figure 1, x-ray diffraction pattern of catalyst due to this invention is different with silver and silver oxide clearly, formation of the silver zirconium composite oxide has shown.

[0041] Working Example 2

Making silver nitrate 4.23g and zirconium nitrate 4.00g deionized water 100 ml melt, it manufactured the mixed aqueous solution of silver nitrate and zirconium nitrate. As Working Example 1 after between 10 min soaking honeycomb structure (honeycomb wall thickness 205 μm) which consists of same alumina, it removed excess aqueous solution which has come in contact with pulling up and honeycomb structure in this, with 100 °C 8-hour made dry.

[0042] Next, this way in air atmosphere which contains moisture 10 weight %, 3 hours hot firing doing the honeycomb structure which was treated with temperature of 600 °C, with the silver conversion with support amount 2 wt% honeycomb catalyst structure which consists of - alumina which the bearing it could point silver zirconium compound oxide (Ag/Zr atomic ratio =2) was obtained. This catalyst is called A-2.

[0043] Working Example 3

Same - alumina 1 kg as Working Example 1 and polyethylene oxide (Sumitomo Seika Chemicals Co. Ltd. (DB 69-056-6534) make PEO-10) 1 kg with water of the suitable amount in fully mixing after doing, with a gas Castanea crenata Sieb. et Zucc. ϕ-type extrusion molding machine extrusion molding it did in honeycomb structure of number of cells 200/ square inch. With ambient temperature blown air drying after doing, overnight thermal drying it did this honeycomb structure with the 100 °C, furthermore, 3 hours calcined with 500 °C, it obtained the honeycomb structure (honeycomb wall thickness 205 μm) which consists of alumina.

[0044] Next, making silver nitrate (AgNO₃) 5.08g and zirconium nitrate (ZrO(NO₃)₂·2H₂O) 4.00g deionized water 100 ml melt, it manufactured the mixed aqueous solution of silver nitrate and zirconium nitrate. After between 10 min soaking honeycomb structure which consists of the above-mentioned alumina in this, it removed excess aqueous solution which has come in contact with pulling up and honeycomb structure, with 100 °C 8-hour made dry.

[0045] Next, this way in air atmosphere which contains moisture 10 weight %, 3 hours hot firing doing the honeycomb structure which was treated with temperature of 600 °C, with the silver conversion with

子比=2)を担持させた γ -アルミナからなるハニカム触媒構造体を得た。この触媒をA-3という。

【0046】実施例4

実施例1と同じ γ -アルミナ1kgとポリエチレンオキシド(住友精化(株)製PEO-10)1kgとを適量の水と共に十分に混練した後、オーガスクリュース式押出成形機にてセル数200/平方インチのハニカム構造体に押出成形した。このハニカム構造体を常温にて通風乾燥した後、100°Cで一夜加熱乾燥し、更に、500°Cで3時間焼成して、アルミナからなるハニカム構造体(ハニカム壁厚さ205 μ m)を得た。

【0047】次いで、硝酸銀(AgNO_3)5.08gと硝酸ジルコニル($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)4.00gをイオン交換水100mLに溶解させて、硝酸銀と硝酸ジルコニルの混合水溶液を調製した。これに上記アルミナからなるハニカム構造体を10分間浸漬した後、引き上げ、ハニカム構造体に付着している余剰の水溶液を除去し、100°Cにて8時間乾燥させた。

【0048】次いで、このように処理したハニカム構造体を水分10重量%を含有する空気雰囲気中、900°Cの温度で3時間加熱焼成して、銀換算にて担持量2重量%で銀ジルコニウム複合酸化物(Ag/Zr 原子比=2)を担持させた γ -アルミナからなるハニカム触媒構造体を得た。この触媒をA-4という。

【0049】比較例1

実施例1と同じ γ -アルミナ1kgとポリエチレンオキシド(住友精化(株)製PEO-10)1kgとを適量の水と共に十分に混練した後、オーガスクリュース式押出成形機にてセル数200/平方インチのハニカム構造体に押出成形した。このハニカム構造体を常温にて通風乾燥した後、100°Cで一夜加熱乾燥し、更に、500°Cで3時間焼成して、アルミナからなるハニカム構造体(ハニカム壁厚さ205 μ m)を得た。

【0050】次いで、硝酸銀(AgNO_3)5.08gと硝酸ジルコニル($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)4.00gをイオン交換水100mLに溶解させて、硝酸銀と硝酸ジルコニルの混合水溶液を調製した。これ

support amount 2 wt% honeycomb catalyst structure which consists of γ -alumina which the bearing it could point silver zirconium compound oxide (Ag/Zr atomic ratio =2) was obtained. This catalyst is called A-3.

[0046] Working Example 4

Same γ -alumina 1 kg as Working Example 1 and polyethylene oxide (Sumitomo Seika Chemicals Co. Ltd. (DB 69-056-6534) make PEO-10) 1 kg with water of the suitable amount in fully mixing after doing, with a gas Castanea crenata Sieb. et Zucc. ϕ -type extrusion molding machine extrusion molding it did in honeycomb structure of number of cells 200/ square inch. With ambient temperature blown air drying after doing, overnight thermal drying it did this honeycomb structure with the 100 °C, furthermore, 3 hours calcined with 500 °C, it obtained the honeycomb structure (honeycomb wall thickness 205 μ m) which consists of alumina.

[0047] Next, making silver nitrate (AgNO_3) 5.08g and zirconium nitrate ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4.00g deionized water 100 ml melt, it manufactured the mixed aqueous solution of silver nitrate and zirconium nitrate. After between 10 min soaking honeycomb structure which consists of the above-mentioned alumina in this, it removed excess aqueous solution which has come in contact with pulling up and honeycomb structure, with 100 °C 8-hour made dry.

[0048] Next, this way in air atmosphere which contains moisture 10 weight %, 3 hours hot firing doing the honeycomb structure which was treated with temperature of 900 °C, with the silver conversion with support amount 2 wt% honeycomb catalyst structure which consists of γ -alumina which the bearing it could point silver zirconium compound oxide (Ag/Zr atomic ratio =2) was obtained. This catalyst is called A-4.

[0049] Comparative Example 1

Same γ -alumina 1 kg as Working Example 1 and polyethylene oxide (Sumitomo Seika Chemicals Co. Ltd. (DB 69-056-6534) make PEO-10) 1 kg with water of the suitable amount in fully mixing after doing, with a gas Castanea crenata Sieb. et Zucc. ϕ -type extrusion molding machine extrusion molding it did in honeycomb structure of number of cells 200/ square inch. With ambient temperature blown air drying after doing, overnight thermal drying it did this honeycomb structure with the 100 °C, furthermore, 3 hours calcined with 500 °C, it obtained the honeycomb structure (honeycomb wall thickness 205 μ m) which consists of alumina.

[0050] Next, making silver nitrate (AgNO_3) 5.08g and zirconium nitrate ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4.00g deionized water 100 ml melt, it manufactured the mixed aqueous solution of silver nitrate and zirconium nitrate. After

に上記アルミナからなるハニカム構造体を10分間浸漬した後、引き上げ、ハニカム構造体に付着している余剰の水溶液を除去し、100℃にて8時間乾燥させた。

【0051】次いで、このように処理したハニカム構造体を水分を含まない空気雰囲気中、400℃の温度で3時間加熱焼成して、銀換算にて担持量2重量%で銀とジルコニウム (Ag/Zr 原子比=2) を担持させた γ -アルミナからなるハニカム触媒構造体 (触媒層厚み102 μm) を得た。この触媒をB-1という。比較例2

【0052】実施例1と同じ γ -アルミナ1kgとポリエチレンオキシド (住友精化 (株) 製PEO-10) 1kgとを適量の水と共に十分に混練した後、オーガスクリー式押出成形機にてセル数200/平方インチのハニカム構造体に押出成形した。このハニカム構造体を常温にて通風乾燥した後、100℃で一晩加熱乾燥し、更に、500℃で3時間焼成して、アルミナからなるハニカム構造体 (ハニカム壁厚さ205 μm) を得た。

【0053】次いで、硝酸銀 (AgNO_3) 7.62gと硝酸ジルコニル ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4.00gをイオン交換水100mLに溶解させて、硝酸銀と硝酸ジルコニルの混合水溶液を調製した。これに上記アルミナからなるハニカム構造体を10分間浸漬した後、引き上げ、ハニカム構造体に付着している余剰の水溶液を除去し、100℃にて8時間乾燥させた。

【0054】次いで、このように処理したハニカム構造体を水分を含まない空気雰囲気中、800℃の温度で3時間加熱焼成して、銀換算にて担持量2重量%で銀とジルコニウム (Ag/Zr 原子比=3) を担持させた γ -アルミナからなるハニカム触媒構造体 (触媒層厚み102 μm) を得た。この触媒をB-2という。

【0055】(2) 評価試験

以上の本発明による触媒 (A-1~4) と比較例の触媒 (B-1~2) を用いて、下記の試験条件にて、窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物接触還元を行ない、窒素酸化物の除去率をケミカル・ルミネッセンス法にて求めた。

between 10 min soaking honeycomb structure which consists of the above-mentioned alumina in this, it removed excess aqueous solution which has come in contact with pulling up and honeycomb structure, with 100 °C 8-hour made dry.

[0051] Next, this way in air atmosphere which does not include moisture, the 3 hours hot firing doing honeycomb structure which was treated with temperature of 400 °C, with silver conversion with support amount 2 wt% honeycomb catalyst structure (catalyst layer thickness 102 μm) which consists of γ -alumina which bearing it could point silver and zirconium (Ag/Zr atomic ratio = 2) was obtained. This catalyst is called B-1. Comparative Example 2

[0052] Same γ -alumina 1 kg as Working Example 1 and polyethylene oxide (Sumitomo Seika Chemicals Co. Ltd. (DB 69-056-6534) make PEO-10) 1 kg with water of the suitable amount in fully mixing after doing, with a gas Castanea crenata Sieb. et Zucc. ϕ -type extrusion molding machine extrusion molding it did in honeycomb structure of number of cells 200/ square inch. With ambient temperature blown air drying after doing, overnight thermal drying it did this honeycomb structure with the 100 °C, furthermore, 3 hours calcined with 500 °C, it obtained the honeycomb structure (honeycomb wall thickness 205 μm) which consists of alumina.

[0053] Next, making silver nitrate (AgNO_3) 7.62g and zirconium nitrate ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4.00g deionized water 100 ml melt, it manufactured the mixed aqueous solution of silver nitrate and zirconium nitrate. After between 10 min soaking honeycomb structure which consists of the above-mentioned alumina in this, it removed excess aqueous solution which has come in contact with pulling up and honeycomb structure, with 100 °C 8-hour made dry.

[0054] Next, this way in air atmosphere which does not include moisture, the 3 hours hot firing doing honeycomb structure which was treated with temperature of 800 °C, with silver conversion with support amount 2 wt% honeycomb catalyst structure (catalyst layer thickness 102 μm) which consists of γ -alumina which bearing it could point silver and zirconium (Ag/Zr atomic ratio = 3) was obtained. This catalyst is called B-2.

[0055] (2) Test

With below-mentioned test condition, nitrogen oxide catalytic reduction of nitrogen oxide content gas was done making use of catalyst (B-1~2) of catalyst (A-1~4) and Comparative Example due to the invention above, removal rate of nitrogen oxide was sought with chemical luminescence method.

【0056】

(試験条件)

(1) ガス組成 NO 500 ppm
 O₂ 10 容量 %
 還元剤 500 ppm
 水 6 容量 %
 窒素 残部

(但し、還元剤として軽油を用いた場合、軽油はC換算でC12とした。)

(2) 空間速度 25000 (hr⁻¹)

(3) 反応温度 250℃、300℃、350℃、400℃、450℃又

は500℃

結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

[0056]

(Test condition)

(1) Gas composition NO 500 ppm
 O₂ 10 volume %
 Reductant 500 ppm
 Water 6 volume %
 Nitrogen remainder

(However, as reductant, when gas oil is used, gas oil made the C12 with C conversion.)

(2) Space velocity 25000(hr⁻¹)

(3) Reaction temperature 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C and 450 °C and

500 °C

Result is shown in Table 1.

[0057]

[Table 1]

触媒	還元剤	窒素酸化物除去率 (%)					
		250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃
A-1	軽油	18.0	41.3	56.2	53.0	44.5	37.4
	プロピレン	19.6	24.9	40.2	61.1	68.9	62.1
	アセトアルデヒド	40.4	74.8	95.4	98.9	85.6	67.9
A-2	軽油	16.4	39.5	55.3	50.9	48.4	41.1
A-3	軽油	20.5	43.2	52.4	50.1	41.9	33.1
A-4	軽油	18.0	42.8	55.6	54.6	45.6	39.3
B-1	軽油	23.8	37.1	39.6	35.8	30.6	24.8
B-2	軽油	26.5	35.1	33.8	27.6	18.7	12.1

【0058】

[0058]

次に、触媒A-1又はB-2を用いて、

NO	500ppm
O ₂	10容量%
プロピレン	500ppm
SO ₂	200ppm
水	6容量%
窒素	残部

からなる窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物接触還元を温度700℃、空間速度25000(hr⁻¹)で500時間行なった後、上記(2)及び(3)の条件下で窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物接触還元を行なって、触媒の耐熱性及び耐硫黄酸化物性を評価した。結果を表2に示す。

Nitrogen oxide catalytic reduction of nitrogen oxide content gas which consists of 500 hour after doing with temperature 700 °C and space velocity 25000(hr⁻¹), doing nitrogen oxide catalytic reduction of nitrogen oxide content gas under condition of above-mentioned (2) and (3), you appraised heat resistance and resistance sulfur oxide characteristic of catalyst. Result is shown in Table 2.

【0059】

[0059]

【表2】

[Table 2]

触媒	還元剤	窒素酸化物除去率(%)					
		250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃
A-1	軽油	15.8	40.5	55.2	57.9	46.0	39.2
B-2	軽油	10.2	22.0	27.9	24.0	17.1	13.7

【0060】表1及び表2に示す結果から明らかなように、本発明による触媒は、いずれも窒素酸化物の除去率が高いのに対して、比較例による触媒は、総じて、除去率が低く、また、本発明による触媒は、耐熱性にすぐれると共に、耐硫黄酸化物性にもすぐれる。

[0060] In order to be clear from result which is shown in Table 1 and Table 2, as for catalyst due to this invention, which as for catalyst due to the Comparative Example vis-a-vis removal rate of nitrogen oxide being high, generally and the removal rate are low, in addition, catalyst due to this invention, as it is superior in heat resistance, is superior even in resistance sulfur oxide characteristic.

【0061】

[0061]

【発明の効果】以上のように、本発明による窒素酸化物接触還元用触媒は、炭化水素及び／又は含酸素有機化合物を還元剤として用いて、酸素及び水分の共存下においても、排ガス中の窒素酸化物を効率よく接触還元することができ、更に、水分の存在下においても、また、高温での使用においても、耐久性にすぐれ、耐硫黄酸化物性にもすぐれる。

[Effects of the Invention] Like above, as for catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction due to this invention, in undercoexisting of oxygen and moisture as reducing agent using hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound, and to be efficient catalytic reduction nitrogen oxide in exhaust gas it is possible, to do, furthermore, in under existing of moisture using and in addition, in high temperature at time of, it is superior in durability, is superior even in resistance sulfur oxide characteristic.

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図 1】は、実施例 1 において調製した銀ジルコニウム複合酸化物を担持させた γ -アルミナ触媒の X 線回折図である。

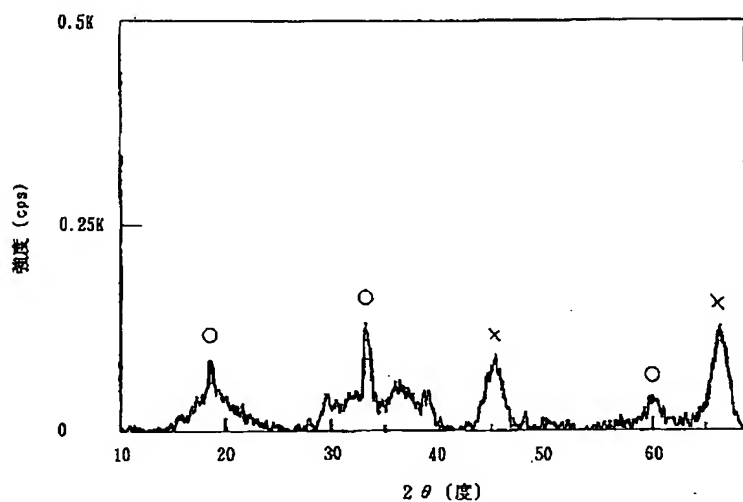
[Figure 1] It is a x-ray diffraction pattern of γ -alumina catalyst which bearing it could point silver zirconium composite oxidewhich is manufactured in Working Example 1.

【図 2】は、 γ -アルミナの X 線回折図である。

[Figure 2] It is a x-ray diffraction pattern of γ -alumina.

【図 1】

[Figure 1]



【図 2】

[Figure 2]

